

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-221756

(43)Date of publication of application : 02.10.1986

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 60-062540

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 27.03.1985

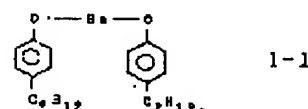
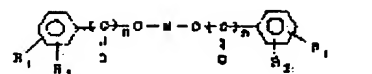
(72)Inventor : TSUSHIMA RIKIO  
TAKEMURA KAZUNARI  
YASUDA SHINICHIRO

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable a toner to be uniformly charged by incorporating a specified compd. or/and said compd. subjected to vulcanization treatment.

CONSTITUTION: The compd. or/and the compd. subjected to vulcanization treatment to be added is represented by formula 1 in which one of R1 and R2 is a 1W32C straight chain or branched alkyl group, such as methyl, and the other is H or OH; n is 0 or 1; and M is a divalent metal, such as Mg of alkaline earth metals or Zn of divalent transition metals. This compd. is embodied by formula 1-1, and this compd. or the vulcanized one is contained, preferably, in an amt. of 0.01W10pts.wt. per 100pts.wt. of a binder resin, and its preferable softening point is 90W160° C measured by the KOKASHIKI flow tester, and its preferable glass transition point is 50° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-221756

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月2日

G 03 G 9/03

7381-2H

審査請求 未請求 発明の枚 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 静電荷現像用トナー

⑮ 特 額 昭60-62540

⑯ 出 願 昭60(1985)3月27日

⑰ 発 明 者 津 島 力 雄 和歌山市湊1334 花王石鹼株式会社和歌山研究所内  
 ⑱ 発 明 者 竹 村 一 成 和歌山市湊1334 花王石鹼株式会社和歌山研究所内  
 ⑲ 発 明 者 安 田 晋 一 朗 和歌山市湊1334 花王石鹼株式会社和歌山研究所内  
 ⑳ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

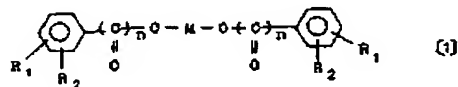
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

静電荷現像用トナー

## 2. 特許請求の範囲

1. 結着樹脂及び溶色剤を含有する静電荷現像用トナーに於て、さらに下記一般式(1)で表わされる化合物又は／および一般式(1)の化合物を加硫処理したものを含有することを特徴とする静電荷現像用トナー。



(式中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> のうち少なくとも1つは炭素数1〜5のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であり、他の1つはヒドロキシ基又は水素原子を被わし、nは0又は1を表わす。Mはアルカリ土類金属、又は2価の遷移金属から選ばれた2価の金属を表わす。)

2. 一般式(1)で表わされる化合物又は／及びその加硫処理物の含有量が結着樹脂100重量部に対し0.01〜10重量部であり、且つ、該静電荷現像用トナーの高化式フローテスター軟化温度が90℃〜160℃であり、ガラス転移温度が50℃以上である特許請求の範囲第1項記載の静電荷現像用トナー。

## 3. 発明の説明を説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電印刷法などに用いられる現像剤に關し、特に安定した電荷制御性を有する静電荷現像用トナーに關する。

〔従来技術及び問題点〕

従来電子写真法としては、米国特許2297691号、第2357809号明細書等に記載されている如く、光導電性絶縁層を一概に帯電させ、次いでその層を露光せしめ、その露光された部分上の電荷を消散させる事によつて電気的な想像を形成し、更に該想像にトナーと呼ばれる着色された電荷をもつた炭粉末を付着せしめる事

特開昭61-221756 (2)

によつて可視化させ（現像工程）、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめた後（転写工程）、加熱、圧力或いはその他適当な定着法によつて永久定着せしめる（定着工程）工程からなる。

一般に現像工程に於て静電荷の可視化は摩擦帯電により静電荷像の潜像電荷とは逆極性の電荷を有するトナーを前記静電荷像に静電氣的に付着せしめるか（正現像）、同極性の電荷を有するトナーをバイアス電圧をかけて電荷の無い又は弱い所に押し込む（反転現像）事により形成される。

又、トナーは通常ステレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂の如き結着樹脂にカーボンブラック等の着色剤と、場合により電荷を調節する為の電荷制御剤、オフセット防止剤等が添加される。

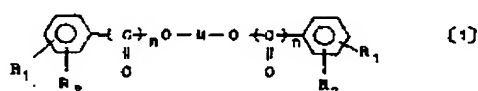
かかる電荷制御剤としては、オイルブラック、ランプブラック、ニグロシン、フタロシアニンブルー、ローズベンガル、Cr, Co 合金錯塩等

る。

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明者らは前記の諸条件を満足させるべく鋭意研究の結果、特定の化学構造を有する化合物をトナー中に含有せしめる事により上記の問題点を解決できる事を見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷現像用トナーに於て、さらに下記一般式(1)で表わされる化合物又は／および一般式(1)の化合物を加温処理したものを含有することを特徴とする静電荷現像用トナーに係るものである。



（式中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> のうち少なくとも1つは炭素数1～32のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基であ

料、等が用いられている。

一方、トナーは前述のカーボンブラック等着色剤、電荷制御剤、その他改質剤を樹脂中に溶解混練せしめ均一に分散させた後、所望の粒徑に造粒し製造するが、該熱可塑性樹脂中へのカーボンブラック、電荷制御剤の均一な分散層形成に極めて困難である為、帯電力のロスト振れ及び帯電量分布の不均一性に帰因する画質の信頼性（耐環境安定性、耐刷性）の欠如を招く場合が多い。

本発明の目的は着色剤、電荷制御剤等の分散性配合物と結着樹脂との相溶性を良好にせしめ、正又は負に充分にかつ均一に帯電する静電荷現像用トナーを提供する事にある。

本発明の他の目的は帯電性に関して経時的安定性、風湿度安定性に優れ、かつ帯電量立ち上がり性に優れた静電荷現像用トナーを提供する事にある。

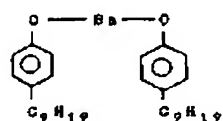
本発明の他の目的は反転画像形成能（耐刷性）の優れた静電荷現像用トナーを提供する事にある。

り、他の1つはヒドロキシル基又は水素原子、を表わし、nは0又は1を表わす。Mはアルカリ土類金属、又は2価の遷移金属から選ばれた2価の金属を表わす。）

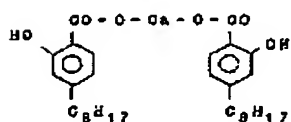
本発明に係る前記一般式(1)で表わされる化合物において一般式(1)中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> のうちの少なくとも1つは炭素数1～32の直鎖又は分岐のアルキル、アルケニル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール基であり、これらは置換基を有していてもよい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘプチル、ヘキシル、オクタチル、ノニル、デシル、ドデシル、ウンデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、オクタコシル、トリアコンチル、エチニル、ブタニル、オクタニル、デセニル、トリデセニル、テトラデセニル、オクタデセニル、ペンタセニル、ヘプタコセニル、オクタコセニル、ノナコセニル、トリアコンテニル、ドデカジエニル、ヘキサデカジエニル、オクタコサジエ

ニル、2-ヘキシルデシル、2-テトラデシル  
オクタデシル、p-ノニルフェニル、ベンジル  
基等が挙げられる。又、他の1つはヒドロキシ  
基又は水素原子である。nは0又は1であり、  
MはMg, Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属；  
Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Pb, Cr, Ti等  
の2価の遷移金属から選ばれた2価の金属であ  
る。

以下に一般式(1)で表わされる化合物の具体例  
を挙げる。



(以下、化合物(1)と略記)

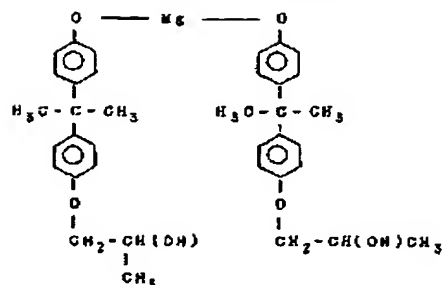


(以下、化合物(2)と略記)

メチルステレン、p-エチルステレン、2,4-  
ジメチルステレン、p-クロルステレン、ビニ  
ルナフタレン等の如きステレンもしくはステレ  
ン誘導体などのホモポリマー又はこれらを主成  
分として、α,β-不飽和重合性モノマーを共重  
合したものが例として挙げられる。

また、アクリル樹脂としては例えばアクリル  
酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-  
プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル  
酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリ  
ル酸tert-ブチル、アクリル酸アミル、アクリ  
ル酸シクロヘキシル、アクリル酸n-オクタ  
ル、アクリル酸イソオクタール、アクリル酸デ  
シル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチ  
ルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル  
酸メトキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシ  
エチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-  
クロルエチル、アクリル酸フェニル、α-クロ  
ルアクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリ  
ル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル

特開昭61-221756(3)



(以下、化合物(3)と略記)

本発明において用いられる結晶樹脂は従来現  
像剤用樹脂として用いられている殆んどすべて  
の樹脂が用いられる。例えば、ステレン樹脂、  
アクリル樹脂、ステレン-アクリル共重合体、  
ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ステレン  
タジエン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピ  
レン樹脂、タマロン-インデン樹脂、ロジン樹  
脂等が挙げられる。これらのうち、ステレン樹  
脂としてはステレン、o-メチルステレン、m-  
メチルステレン、p-メチルステレン、α-

n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メ  
タクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチ  
ル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸  
アミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタ  
クリル酸n-オクタール、メタクリル酸イソオク  
タール、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウ  
リル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタ  
クリル酸ステアリル、メタクリル酸メトキシエ  
チル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メ  
タクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、  
メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリ  
ル酸ジエチルアミノエチル等の如きエチレン性  
モノカルボン酸及びそのエステル、例えばア  
クリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル  
アミド等の如きニチレン性モノカルボン酸置換  
体などのホモポリマーや、これらを主成分とし  
てα,β-不飽和重合性モノマーを共重合したも  
のなどが挙げられる。また、ステレン-アクリ  
ル共重合体は、上述のα,β-不飽和重合性モノ  
マーの共重合体であるが、これらのモノマーを主

特開昭61-221756 (4)

成分として、他の $\alpha,\beta$ -不飽和重合性モノマーを共重合したものであつてもよい。

また、ステレンブタジエン樹脂は、上述のステレン樹脂の製造に用いられるステレンもしくはステレン誘導体に、ブタジエン、クロロブレン、イソブレンなどのジエン化合物を共重合させたもの、又は、更に他の $\alpha,\beta$ -不飽和重合性モノマーを共重合させたものであつてもよい。

更に、他の $\alpha,\beta$ -不飽和重合性モノマーである、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等の如きエチレン系不飽和モノオレフィン類、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル、カプロン酸ビニル等の如きビニルエステル類、マレイン酸ジメチル等の如きエチレン性ジカルボン酸及びその置換体、例えばビニルメチルケトン等の如きビニルケトン類、例えばビニルメチルエーテル等の如きビニルエーテル類、例えばビニリデンクロリド等の如きビニリデンハロゲン化合物、例えば $N$ -ビニルピロ

ール、 $N$ -ビニルピロリドン等の如き $N$ -ビニル化合物類などがホモポリマーまたはコポリマーとして結着樹脂に用いられ得る。

また、結着樹脂の例として挙げられるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などの多価カルボン酸とジオール、トリオール等の多価アルコールとのエステル化反応によつて得られるが、これら酸成分、アルコール成分は、それぞれ単一の種類や複数の種類のものが用いられる。

ポリエステル樹脂に用いられるジオール成分としては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒド

ロキシフェニル)プロパン等を挙げることができらる。

又、場合により他のポリオール、例えばポリオキシプロピレン(12)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシフェニルエチレン(3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、 $\beta$ -キシリレングリコール、 $\alpha$ -キシリレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,4-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ポリオキシエチレン(6)グリセリン、ポリオキシプロピレン(12)-ペンタエリスリトール等が

あげられる。

又、 $N,N'$ -ビス(ヒドロキシメチル)ビペラジン、 $N,N'$ -ビス(ヒドロキシメチル)メチルビペラジン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシプロピル)ビペラジン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシプロピル)-2,5-ジメチルビペラジン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)-2,5-ジメチルビペラジン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)ビペラジン、 $N,N'$ -ビス(2-メチル-2-ヒドロキシノニル)ビペラジン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル)ビペラジン、 $N,N'$ -ビス(3-フェニル-2-ヒドロキシプロピル)ビペラジン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアミン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキシルアミン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシプロピル)メチルアミン、 $N,N'$ -ビス(2-ヒドロキシプロピル)イソプロピルアミン、トリエタノールアミン、2-メチル-2- $N,N'$ -ジメチルアミノメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2- $N,N'$ -ジ

## 特開昭61-221756 (5)

エチルアミノメチル-1,3-プロパンジオール、  
2-エチル-2-H,H-ジ-n-プロピルアミ  
ノメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチ  
ル-2-H,H-ジ-n-ブチルアミノメチル-  
1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-H,  
H-ジメチルアミノエチル-1,3-プロパンジ  
オール、2-メチル-2-ジベリジノメチル-  
1,3-プロパンジオール、ビス(2-H,H-ジ  
メチルアミノメチル)-1,3-プロパンジオ  
ール、ビス(2-H,H-ジ-イソプロピルアミ  
ノメチル)-1,3-プロパンジオール、5-メチ  
ル-5-H,H-ジメチルアミノメチル-1,5-  
ペンタンジオール、5-メチル-3-H,H-ジ  
エチルアミノメチル-1,5-ペンタンジオール、  
4-エチル-4-H,H-ジ-イソプロピルアミ  
ノメチル-1,6-ヘキサンジオールなどが更に  
使用可能である。

ポリエステル樹脂に用いられる酸成分のうち  
2価のカルボン酸としてはたとえばフマル酸、  
マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン

酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、  
イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、  
n-ドデセニルこはく酸、イソドデセニルこは  
く酸、n-ドデシルこはく酸、イソドデシルこ  
はく酸、n-オクタニルこはく酸、n-オクタニ  
ルこはく酸、n-ブチルこはく酸等が挙げられ、  
更に、H,H-ビス(カルボキシメチル)メチル  
アミン、H,H-ビス(2-カルボキシエチル)  
メチルアミン、H,H-ビス(2-カルボキシエ  
チル)-イソプロピルアミン、H-カルボキシ  
メチル-H-(2-カルボキシエチル)メチル  
アミン、ニトロトリ酢酸、H,H'-ビス(カルボ  
キシメチル)ビベラジン、H,H'-ビス(カルボ  
キシエチル)ビベラジン、H,H'-ビス(カルボ  
キシメチル)-2,6-ジメチルビベラジン、H,  
H'-ビス(3-カルボキシプロピル)ビベラジ  
ン、H-(2-カルボキシエチル)-H'-(カル  
ボキシメチル)ビベラジンなども使用可能で  
ある。これらのカルボン酸成分は、エステル化  
反応に於いて、フリーの酸、酸無水物、エステ

ルとして反応に供される。

又、3価以上のポリカルボン酸としては、そ  
の酸無水物、エステルも含め1,2,4-ベンゼン  
トリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボ  
ン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、  
2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-  
ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタント  
リカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン  
酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチレンカル  
ボキシルプロパン、1,3-ジカルボキシル-2  
-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、  
テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,  
7,8-オクタントトラカルボン酸等が使用可能  
である。

更に、テトラカルボン酸としては、その酸無  
水物、エステルとしても使用可能であるが、下  
記の(1)~(4)の化合物等を例示することができる。

- (1) 4-ネオペンテリダニル-1,2,6,7-ヘブ  
タンテトラカルボン酸  
(2) 4-ネオペンテル-1,2,6,7-ヘブタン(4)

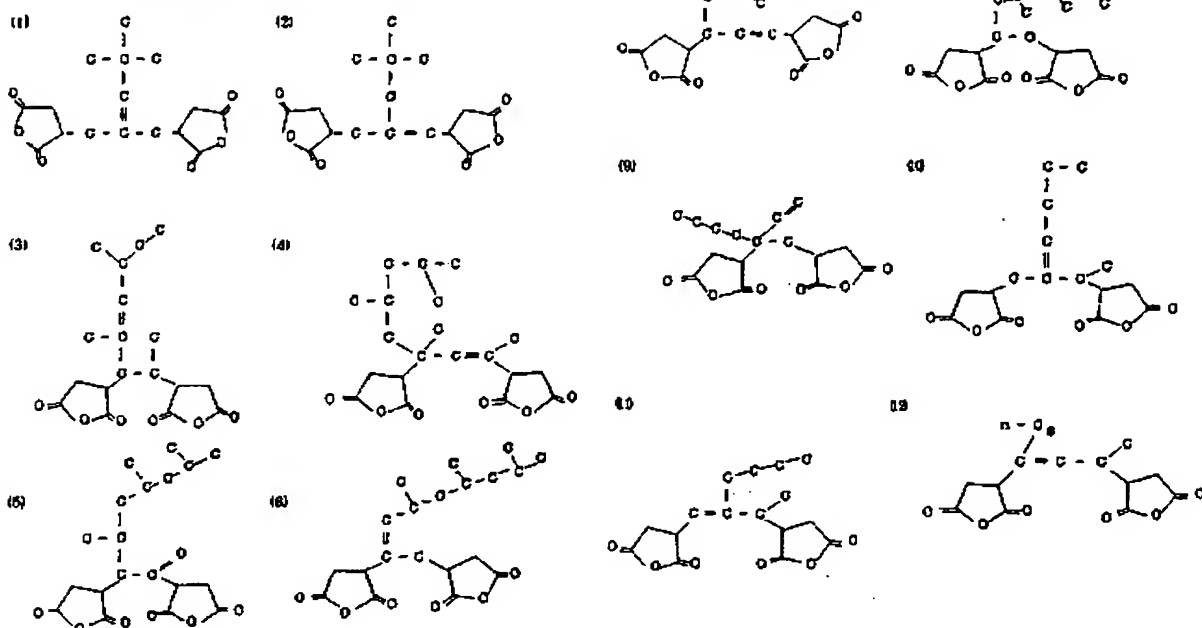
## -テトラカルボン酸

- (3) 3-メチル-4-ヘプタニル-1,2,5,6-  
ヘキサントトラカルボン酸  
(4) 3-メチル-3-ヘプチル-5-メチル-  
1,2,6,7-ヘブタン(4)-テトラカルボン酸  
(5) 3-ノニル-4-メチリダニル-1,2,5,6  
-ヘキサントトラカルボン酸  
(6) 3-デシリダニル-1,2,5,6-ヘキサント  
トラカルボン酸  
(7) 3-ノニル-1,2,6,7-ヘブタン(4)-テト  
ラカルボン酸  
(8) 3-デセニル-1,2,5,6-ヘキサントトラ  
カルボン酸  
(9) 3-ブチル-3-エチレニル-1,2,5,6-  
ヘキサントトラカルボン酸  
(10) 3-メチル-4-ブチリダニル-1,2,6,7  
-ヘブタンテトラカルボン酸  
(11) 3-メチル-4-ブチル-1,2,6,7-ヘブ  
タン(4)-テトラカルボン酸  
(12) 3-メチル-5-オクタニル-1,2,6,7-ヘ

特開昭61-221756 (6)

ブテン (4) - テトラカルボン酸

これらの化合物の 造式を以下に示す。尚、便宜上すべて酸無水物の形で示した。



本発明で結着樹脂として用いられるエポキシ樹脂は、2個所以上が不飽和の化合物、例えばブタジエン、ジアリルフタレート、ビスシクロペンタニルエーテル、ビニルシクロヘキセンおよびポリブタジエン等から得られるエポキシド多価アルコール例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンおよびポリグリコール等のグリシジルエーテル、多価フェノール例えば4,4'-ジオキシジフェニルメタン、2,2'-ビス-(4-オキシフェニル)-プロパン、4,4'-ジオキシジフェニルスルホンおよびフェノールホルムアルデヒド縮合生成物等のグリシジルエーテル、N含有エポキシド例えばN,N'-ジグリシジルアニリン、N,N'-ジメチル-ジグリシジルアニリンおよびN,N'-ジメチル-ジグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等がある。

又、本発明で用いられるエポキシ樹脂は一種類のエポキシドでも良く、また二種類以上のエポキシド混合物の使用も可能である。

かかるエポキシド化合物と反応するNH<sub>2</sub>基またはNH基を含む化合物としては以下のアミン系またはアミド系化合物が挙げられる。即ちヘキシルアミン、オクタールアミン、オレイルアミン、ジブチルアミン等の如き脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、セシリレンジアミン等の如き脂肪族ポリアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン等の如き脂肪族オキシモノアミン、アミノエチルエタノールアミン、モノヒドロキシエチルジエチレントリアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン等の如き脂肪族オキシポリアミン、アジリジン、ビペリジン、ペルヒドロアセピン等の如き脂環式モノアミン、アミノエチルビペラジン、メンタレンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキセン等の如き脂環式ポリアミン、アエリン、トルイジン、セシリジン、4,4'-ジアミノジフェニルメ



## 特開昭61-221756 (7)

タン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン等の如き芳香族アミン、トリアゾール、インドール、イミダゾール等の如き複素環式アミン、プロピオンアミド、アセトアニリド、ベンゼンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド等の如きモノアミド、ダイマー酸と例えばエチレンジアミン等の如きポリアミンとの組合れによつて得られるポリアミドアミン、過剰のアミン系化合物と例えばブタグリニジルエーテル等の如きエポキシドとの反応によつて得られる所謂変性アミン、ポリアミン類とホルムアルデヒドの如きアルデヒド或いはその反応性誘導体との初期縮合物、ポリアミン類と例えばフェノールの如きフェノール類とアルデヒド或いはその反応性誘導体との初期縮合物が挙げられる。又更に本発明におけるアミン系化合物を挙げれば、 $BP_3 \cdot C_2H_5NH_2$ 、 $BP_3 \cdot$  ビペラジン、チタン酸アミン塩等の如きアミンコンプレックス、シアノエチル化ポリアミン、メラミン樹脂初期縮合物、

アミノ樹脂初期縮合物、ジシアンジアミド、グアニジン等を例示し得る。

本発明に用いられる着色剤としては、黒色トナーの場合サーマルブラック法、アセチレンブラツク法、ナッケネルブラツク法、ファーネスブラツク法、ランプブラツク法等により製造される各種のカーボンブラツク、カラートナーの場合、銅フタロシアノン、モノアゾ系顔料(C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Orange 36, C.I. Pigment Red 22), ジスアゾ系顔料(C.I. Pigment Yellow 83), アンラキノン系顔料(C.I. Pigment Blue 60), ジスアゾ系染料(Solvent Red 19), ローダミン系染料(Solvent Red 49) 等が挙げられる。

又、顕像機構上又は画像を向上せしめる目的の為磁性微粉体を用いる事もできる。該磁性粉体としてはフェライト、マグネタイト等強磁性を示す元素を含む合金あるいは化合物を挙げる事ができる。該磁性体は平均粒径0.05~1μの微粉末の形で樹脂樹脂中に30~70重量%の

量を分散せしめ用いる事ができる。

又、トナー中に含有される公知の特性改良剤としてオフセット防止剤、流動化剤等があるが、適宜用いても何ら本発明を阻害するものではない。

本発明に係るトナーの製造方法は、前述の結着樹脂と着色剤と一般式(1)で表わされる化合物又は/及びその加硫処理物、必要により磁性体、摩擦帯電制御剤、オフセット防止剤、潤滑剤等を加え、充分に混合した後、冷却混合し、粉砕するという方法であつてもよいし、結着樹脂を構成すべきモノマーに着色剤と一般式(1)で表わされる化合物又は/及びその加硫処理物、必要により磁性体、摩擦帯電制御剤、オフセット防止剤、潤滑剤等を加えた混合物を、望ましくはよく攪拌混合して、重合し、ついで粉砕するという方法であつてもよいし、また別記混合物を水中で懸濁重合をして、粉粒体として得る方法であつてもよい。

一般式(1)で表わされる化合物又は/及びその

加硫処理物の含有量は結着樹脂100重量部に對し0.5~10重量部が好ましい。又、本発明の静電荷現像用トナーの高化式フローテスター軟化温度は90~160℃の範囲が好ましく、ガラス転移温度は50℃以上が好ましい。

尚、高化式フローテスターの軟化温度とは高化式フローテスター(島津製作所製)を用い1cm<sup>3</sup>の試料を昇温速度6℃/分にて加熱しつつプランジャーにより20kg/cm<sup>2</sup>の荷重を与え直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これにより全量の片が流出した時点での温度とした。

## 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

## 実施例-1

ステレン、2-エチルヘキシルアクリレート、 $\gamma$ -ブチルメタクリレート (重量比80:15:5)の共重合物 (乾球式軟化点124℃)	90重量部
カーボンブラツク(コロニアンカーボン社製 Raven 1040)	10重量部

特開昭61-221756 (8)

電荷制御剤(オリエント化学社製  
ダシトロン 331)

2重量部

化合物Ⅱ

1重量部

を熔融混練後、粉砕分級し平均粒径 $1.5\mu$ のトナーを得た。該トナー $60g$ をフエライト系コートキャリアー $2g$ と混合し、現像剤を調合し市販複写機(コピースピード45枚/分)にて画出しを行なつたところかぶりの無い鮮明な高画質の画像が得られた。又、2万枚複写後もかぶりの発生は認められず初画質と変わらぬ高品位の画像が得られた。又画取時(85%RH, 35℃)も画像濃度異常等の不都合は生じなかつた。

## 比較例-1

実施例-1に於て化合物Ⅱを除いた以外全く同一条件でトナーを製造したところ平均粒径 $1.5\mu$ 、粒度分布もほぼ同一のトナーが得られた。該トナー $60g$ を実施例-1に用いたキャリアーと同一のキャリアー $2g$ にて現像剤を調合し画出しを行なつたところかぶりの無い

時反応を終了した。得られた黒色樹脂を粉砕分級し平均粒径 $1.2\mu$ のトナーを得た。該トナーの高化式フローテスターの軟化温度は $125^\circ\text{C}$ であつた。又DSC(示差熱量計)によるガラス転移温度(Tg)は $55^\circ\text{C}$ であつた。該トナー $60g$ をフエライトコートキャリアー $2g$ と混合し現像剤を調合した。該現像剤を市販複写機にて実施例1と同様に画出しを行なつたところかぶりのない黒色層の高い鮮明な画像が得られた。

## 比較例-2

実施例-2に於て化合物Ⅱを除いた以外全く同様の操作によりトナーを製造した所、黒色度の劣るトナーが得られた。該トナーを実施例-2と同様の方法にて画出しを行なつた所、濃度の不十分な不鮮明な画像であつた。

## 実施例-3

ステレン $850g$ 、2-ヒドロキシエチルメタクリレート $60g$ 、n-ブチルアクリレート $90g$ 、カーボンブラック(三菱化成製 $\#44$ )

鮮明な画像が得られた。しかし1万枚複写時、現像装置からのトナーの飛散が生じ画像にもかぶりが発生していた。尚、高湿時(85%RH, 35℃)に於ける画像濃度は異常に高くなり、一部白ゆけが発生し、地よこれも認められた。

## 実施例-2

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン $2800g$ 、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン $450g$ 、ナレフタル酸 $830g$ 、無水トリメリット酸 $384g$ 、n-ドデセニル無水となく酸 $536g$ 、カーボンブラック(キヤボット社製REGAL 400R) $500g$ 、及び化合物Ⅱ $50g$ を $10g$ の4つロフラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、置化式コンデンサー及び窒素導入管を取りつけ、電熱ジャケット中で窒素気流下にて $200^\circ\text{C}$ にて攪拌しつつ反応せしめた。重合度はASTM D20-51に準ずる軟化点により追跡を行ない、軟化点が $120^\circ\text{C}$ に達した

$100g$ 及び化合物Ⅱの加硫処理品 $10g$ をボールミルに入れ、2時間攪拌後2,2'-アゾビスイソブチロニトリル $10g$ を混合した。攪拌装置、窒素導入管、温度計、遠流用冷却管及び滴下ポートを備えた反応器にキシレン $500g$ を仕込み、温度を $60^\circ\text{C}$ に設定する。窒素気流中にて該混合液を4時間かけ滴下混合した。滴下終了後同温度にて約10時間熟成後 $200^\circ\text{C}$ 迄徐々的に昇温せしめ $2\text{mmHg}$ まで減圧しキシレンを除去した後放冷固化した。得られた黒色固体を粉砕分級し平均粒径 $1.2\mu$ のトナーを製造した。該トナー $60g$ を実施例1と同様フエライトコートキャリアーと混合し現像剤を調合し、市販複写機にて画出しを行なつた所かぶりの無い鮮明な高品位の画像が得られた。尚、一万枚耐刷後も画像の劣化は認められなかつた。

## 比較例-3

実施例-3に於て化合物Ⅱの加硫処理品を除いた以外全く同様の操作にてトナーを製造した。得られたトナーは黒色度が劣り画像も濃度が低

特開昭61-221756 (9)

く使用レベルには達していなかった。

実施例 - 4

実施例 - 1 に於てカーボンブラック 500 9 の替りにフタロシアニン系顔料 (スミトーンシアニンプルーフ HBA ; O.I Pigment A 15 ) 550 9 を用いた以外は全く同様の操作にてトナーを製造した。又実施例 - 2 と全く同じ操作にて画像出しを行なった所地かぶりの無い鮮明な青色画像であつた。

以上の結果から明らかであるが、本発明によるトナーは帯電性に優れ初期画像が良好のみならず耐刷性、耐環境劣化性に優れている事を示している。

出願人代理人 古 谷 肇